

DERWENT-ACC-NO: 1980-26434C

DERWENT-WEEK: 198015

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dielectric ceramic compsn. for
semiconductor capacitors
- is obtd. from barium titanate,
barium zirconate, zirconium di:oxide, bismuth tri:oxide
and nickel oxide

PATENT-ASSIGNEE: NICHICON CAPACITOR LTD[NICJ]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0103096 (August 23, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 55029177 A		March 1, 1980	N/A
000	N/A		
JP 87030481 B		July 2, 1987	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01B003/12 , H01G004/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55029177A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. consists of a basic component and 0.010-0.75 wt.% NiO. The basic component is a formula $(1-m-n)(x\text{BaTiO}_3 + y\text{BaZrO}_3) \cdot m\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{ZrO}_2$ (where $x-y = 1$, $x = 0.8-1$, $y = 0-0.02$, $m = 0.0001-0.03$ and $n = 0.001-0.075$).

The compsn. is used as a dielectric body. The body is reduced to form a ceramic semiconductor. The compsn. has a dielectric constant of 5500-8000.

DERWENT-CLASS: A14 A85 L03 V01 X12

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—29177

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月1日

H 01 G 4/12

2112—5E

H 01 B 3/12

7303—5E

// C 04 B 35/46

7417—4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 還元型半導体コンデンサ用磁器材料

⑯ 発明者 富永善之

⑰ 特 願 昭53—103096

⑱ 出 願 昭53(1978)8月23日

⑲ 発明者 鬼頭範光

亀岡市古世町垣内尻1の1日本
コンデンサ工業株式会社亀岡工
場内

⑳ 出 願 人 日本コンデンサ工業株式会社
京都市中京区御池通烏丸東入一
筋目仲保利町191番地の4上原
ビル3階

明 細 書

1. 発明の名称

還元型半導体コンデンサ用磁器材料

2. 特許請求の範囲

$(1-m-n)(xBaTiO_3 + yBaZrO_3) + mBi_2O_3 + nZrO_2$
を基本組成とし、これにNi化合物をNiOに換算し
て0.010～0.75重量%添加含有させたことを特徴と
する還元型半導体コンデンサ用磁器材料。

ただし、 $x = 1 \sim 0.8$ ($x + y = 1$)

$y = 0 \sim 0.2$

$m = 0.0001 \sim 0.03$

$n = 0.001 \sim 0.075$

3. 発明の詳細な説明

本発明はBaTiO₃、BaZrO₃、Bi₂O₃、ZrO₂を主成分
とし、Ni化合物を微量添加含有してなる還元型半
導体コンデンサ用磁器材料に関するものである。

一般に半導体磁器コンデンサは出発原料および
その製造法の違いによつて各種の呼び名が付けら
れている。すなわち、出発原料としてはBaTiO₃系
およびその固溶体系が主として用いられ、また一

部ではSrTiO₃を主成分とする半導体磁器コンデン
サも実用化されている。これらの出発原料を基に
その製造方法は各磁器組成の特徴を充分に利用し
たもので、磁器の粒界を利用した粒界型および磁
器の表面を利用した表面層型(増層型、還元型)
に大別され、その使用目的、用途などに応じてそ
の製造方法は多岐に渡っている。

還元型半導体磁器コンデンサは通常誘電体磁器
を還元雰囲気中にて熱処理して得られた半導体磁
器に電極用銀ペーストを塗布し、酸化雰囲気中で
再度熱処理を行なうことにより得られるが、この
電極形成時の熱処理によつて半導体磁器と銀電極
の間に薄い誘電体層が形成される。また半導体磁
器を酸化雰囲気中で熱処理し、その後電極用銀ペ
ーストを塗布し、熱処理することによつて薄い誘
電体層を形成する方法もある。いずれの場合にも
この薄い誘電体層はコンデンサの容量および絶縁
抵抗に大いに寄与するとともに還元熱処理を施す
以前の誘電体磁器の性状にも大きく依存している。
還元型半導体磁器コンデンサは単位面積当りの容

量を大きくすると誘電体層が薄くなり、必然的に絶縁抵抗は低下する。また逆に絶縁抵抗を高くしようとするとも誘電体層が厚くなり、単位面積当りの容量が低下するという性質を有している。またこの誘電体層の容量の温度特性は還元型半導体磁器コンデンサの容量の温度特性としてあらわれ、還元前の誘電体磁器の温度特性と極めて類似している。すなわち、この薄い誘電体層は還元によって得られた半導体磁器の表面が電極形成時の熱処理により再び酸化されて形成されたものと推定され、誘電体磁器の誘電率あるいはその温度特性が還元型半導体磁器コンデンサの諸特性を大きく左右するものである。また半導体磁器表面を薄く均質な誘電体層にするために誘電体磁器表面が均質で、なおかつ数 μm 以下の粒子よりなることが必要である。

このように高い絶縁抵抗を有し、あわせて大容量の還元型半導体磁器コンデンサを得るためには、誘電率が大きく、磁器表面が数 μm 以下の均質な小粒径よりなる誘電体磁器を得ることが不可欠であ

る。さらにこの誘電体磁器が800～1100℃の還元雰囲気中で熱処理されたときに半導体磁器として必要な比抵抗になり、還元磁器の表面に銀電極を形成させる際の熱処理温度で磁器表面層を容易に誘電体層化させ得ることが可能であるなどの必要要件を満たす磁器材料が得られなければならない。

従来から還元型半導体コンデンサ用磁器材料は特許公報や文献などに多く示され、また実用化されているが誘電体磁器の誘電率は3000～5000と低い。また還元型半導体磁器コンデンサの容量の温度特性と誘電体磁器の容量の温度特性におけるキユリー点が30～40℃異なるものもあり、従来の大容量で高い絶縁抵抗をもつ還元型半導体コンデンサでは、温度に対する容量の変化率は極めて大きいものであつた。

本発明は近年の電子機器の小型化、品質安定化にともなう部品の小型化と商品質化の要求に応えるべくなされたもので、従来の欠点を除き高い絶縁抵抗を有し、しかも大容量の還元型半導体コンデンサを得るために誘電体磁器は表面が均質層で、

かつ数 μm 以下の粒径を持ち、さらに誘電率が高い磁器材料を提供するものである。

すなわち、本発明は $(1-m-n)(xBaTiO_3 + yBaZrO_3) + mBi_2O_3 + nZrO_2$ (ただし、 $x=1\sim0.80$ 、 $y=0\sim0.20$ 、 $x+y=1$ 、 $m=0.0001\sim0.03$ 、 $n=0.001\sim0.075$) にNi化合物をNiOに換算して0.010～0.75重量%添加含有した磁器材料にかかるものである。

従来、還元型半導体コンデンサ用磁器材料の微量添加物としてMn化合物が主として用いられており、例えば第1表の試料番号2～7の基本組成に対してNi化合物の代りにMn化合物に置き換え適量添加したもののについては容量の温度特性を $\pm 30\%$ 以内とするには誘電体磁器の誘電率が約5000程度しか得られず、コンデンサの絶縁抵抗を100M Ω/cm^2 以上にするには面積容量は0.3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ が限界となる。これに対して本発明にかかる磁器材料におけるNi化合物の添加では誘電体磁器の誘電率は約5500～8000と高く、そのため還元型半導体磁器コンデンサの容量は大きく、しかも絶縁抵抗も高いという

特徴を示している。さらに本発明にかかる基本組成に対してNi化合物の代りにMn化合物に置き換えて適量添加したものについては、直流電圧を印加した場合、印加前後で容量が10～20%減少する現象が見られる他、DCバイアス特性において容量の変化率が大きい。すなわち、本発明に係る基本組成に対してMn化合物を適量添加したものについては、主原料であるBaTiO₃の強誘電的性質が大きく影響を与えている。これに対して本発明にかかるNi化合物やCo、Fe化合物を適量添加した場合では、直流電圧印加の前後で容量の減少する現象が認められないほか、P-E（ヒステレシス）特性での反転電圧が低く、エージング特性での容量減少もほとんど認められないなど、主原料BaTiO₃の強誘電的性質が大きく緩和されている。これは本発明組成物の大きな特徴であると同時に本発明にかかる磁器材料では常誘電的性質が支配的であるため、従来では使用が困難であつた回路においても使用し得る可能性があることを示すものである。

以下、本発明を実施例について詳細に説明する。

第 1 表

試料は次のようにして作成した。すなわち、等モル比の BaCO_3 と TiO_2 を混合して、これを 1150°C で2時間仮焼し、この反応物を粉碎して BaTiO_3 を作成する。同様にして等モル比の BaCO_3 と ZrO_2 を混合して、これを 1200°C で2時間仮焼し、この反応物を粉碎して BaZrO_3 を得る。このようにして得た BaTiO_3 、 BaZrO_3 と Bi_2O_3 、 ZrO_2 および Ni 化合物を各々所要の組成となるように秤量し、これらをポットミルにて約16時間湿式混合する。混合後脱水乾燥し、ポリビニルアルコールなどの有機バインダーを約25重量%添加して整粒し、 $1000\text{Kg}/\text{d}$ の圧力で直径16mm、厚み0.6mmの円板状に成形する。次いで成形された円板を 1300°C で2時間本焼成し誘電体磁器を得る。このようにして得られた誘電体磁器を 1000°C の還元雰囲気中で2時間熱処理して半導体磁器を得る。この半導体磁器に電極用銀ペーストを塗布し、 $650\sim 800^\circ\text{C}$ で30分間酸化還元雰囲気中で熱処理を行ない還元型半導体コンデンサを製作した。上記方法により製作したコンデンサの諸特性を第1表に示す。

試料番号	配 合 比					電 気 特 性		
	モル % BaTiO_3	モル % BaZrO_3	モル % Bi_2O_3	モル % ZrO_2	重量 % NiO	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	MQ/cm^2	誘電正接(%)
1	90	10	1.0	2.0	0	0.37	0.7	3.4
2	90	10	1.0	2.0	0.01	0.41	4.5	3.7
3	90	10	1.0	2.0	0.015	0.43	8	3.9
4	90	10	1.0	2.0	0.080	0.40	37	4.3
5	90	10	1.0	2.0	0.120	0.42	120	4.2
6	90	10	1.0	2.0	0.300	0.60	210	4.5
7	90	10	1.0	2.0	0.750	0.67	58	4.8
8	90	10	1.0	2.0	1.000	0.78	20	6.8
9	100	0	1.0	2.0	0.120	0.46	40	4.1
10	95	5	1.0	2.0	0.120	0.48	55	4.0
11	92	8	2.0	2.0	0.120	0.43	62	3.6
12	85	15	1.0	2.0	0.120	0.40	48	3.8
13	80	20	1.0	2.0	0.120	0.39	70	4.5
14	75	25	1.0	2.0	0.120	0.35	45	4.2
15	90	10	0.01	2.0	0.120	0.68	30	3.3
16	90	10	0.4	2.0	0.120	0.60	75	3.4
17	90	10	1.5	2.0	0.120	0.43	62	3.3
18	90	10	2.5	2.0	0.120	0.37	50	3.2
19	90	10	3.0	2.0	0.120	0.30	48	3.7
20	90	10	3.5	2.0	0.120	0.25	40	4.4
21	90	10	1.0	0	0.120	0.23	25	4.8
22	90	10	1.0	0.1	0.120	0.40	45	4.3
23	90	10	1.0	0.5	0.120	0.58	70	4.0
24	90	10	1.0	1.5	0.120	0.52	110	3.8
25	90	10	1.0	2.5	0.120	0.40	140	3.5
26	90	10	1.0	4.0	0.120	0.36	90	3.3
27	90	10	1.0	6.0	0.120	0.32	65	3.4
28	90	10	1.0	7.5	0.120	0.28	50	3.0
29	90	10	1.0	8.0	0.120	0.18	8	2.8

なお試料測定に際し、容量および誘電正接は周波数 1 kHz 、電圧 0.1Vrms で、絶縁抵抗は 15 VDC の電圧を15秒間印加後測定した。

第1表において試料番号2~7、9~13、15~19、22~28は本発明に係るものであり、試料番号1、8、14、20、21、29は比較のために本発明の範囲外のものである。

本発明にかかる磁器材料は第1表および図で明らかなように還元型半導体コンデンサとして非常に優れた特性を有している。例えば、第1表中の試料番号4は $0.40\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の面積容量に対して $37\text{ MQ}/\text{cm}^2$ の絶縁抵抗であり、試料番号6は $0.60\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の面積容量に対して $210\text{ MQ}/\text{cm}^2$ の絶縁抵抗を有している。このように従来の半導体コンデンサと比較して飛躍的に特性改善がなされている。すなわち、非常に大きな単位面積当りの容量を維持しながら、しかも絶縁抵抗が高いという優れた特性が特徴となっている。また前述のように本発明にかかる基本組成に微量添加物として Mn 化合物を微量加えたものに比べて、本発明の Ni 化合物や Fe 、 Co などの化

合物を添加したものは、常誘電的性質が支配的である。よつて従来より強誘電的性質を持つために使用不可であつた回路においても本発明にかかる組成のコンデンサは使用できる可能性があることを示している。これは誘電体磁器の誘電率が極めて大きいことに起因している。すなわち、本発明にかかる組成における誘電体磁器の誘電率は $5500\sim 8000$ と極めて高くなっている。このため従来の還元型半導体コンデンサと比較して誘電体層の厚みを同一または厚いものに設定しても、その誘電率が高いため単位面積当りの容量を大きく取り得るものである。また誘電体磁器と還元型半導体コンデンサの容量の温度特性は図で明らかなように非常に類似したものであり、キューリー点も 10°C 以内の相違となつている。これは従来からいわれている還元型半導体コンデンサの誘電体層が還元前の誘電体磁器に非常に類似したものであることを示しており、還元された半導体磁器の表面が再び酸化されて元の誘電体に戻つたことを示しているものであろう。

本発明における組成限定範囲の理由は以下の理由による。

- (1) BaTiO_3 のみで BaZrO_3 を添加しないものであつても、容量、絶縁抵抗は良好な特性が得られるが、キューリー点が高温にあるために温度による容量の変化率の小さいものが得にくい。
 BaTiO_3 を BaZrO_3 で置換することにより、 BaZrO_3 1モル多につきキューリー点を6〜8℃低温方向へ移動させることができる。 BaTiO_3 を20モル多 BaZrO_3 で置換するとキューリー点は0℃近傍もしくはそれ以下となるが、容量、絶縁抵抗は第1表に示したように不都合はない。温度に対する容量の変化率を±20%以内とするためには BaZrO_3 を BaTiO_3 に10モル多程度置換するのが最適である。本発明で BaZrO_3 の BaTiO_3 に対する置換量は容量の温度特性より20モル多が限界である。
- (2) Ni化合物をNiOに換算して0.010重量多未満では容量に対して絶縁抵抗が低く、本発明の特徴である大容量、高い絶縁抵抗という効果が認め

多くなり、磁器組成の不均質分布が起り、ソリが発生しやすくなる。また還元後の磁器がもろく、極端な場合還元炉からの取り出し時点で破損している場合がある。 Bi_2O_3 は誘電体磁器の容量の温度特性の平坦化に寄与するばかりでなく、キューリー点の移動効果をも有するもので、 Bi_2O_3 の添加量が25モル多まで増加すると、その量に応じてキューリー点が低温側に移動し、25〜30モル多ではキューリー点の移動は停止して30モル多を越えるとその点より高温側に移動がはじまる効果を有する。

- (4) また ZrO_2 の添加は誘電体磁器の焼成温度を低下させ、なおかつキューリー点を移動させる効果を有する。 ZrO_2 が0.1モル多未満では誘電体磁器の焼成温度を低下させる効果が認めにくく、また容量が小さい。また75モル多を越えると磁器表面に異常成長粒子が表われ粒子径が不均一となり、絶縁抵抗の低下をまねくとともに容量が低下する。したがって ZrO_2 量は20モル多程度が最適添加量である。

特開昭55-29177(4)

にくいためである。NiOは0.12〜0.15重量多程度の添加量が最適であることは第1表で明らかである。0.12〜0.15重量多添加の誘電体磁器は黄色であるが、0.3〜0.4重量多では黄緑色で、0.5重量多を越えようとす緑色となり、0.7重量多では濃い緑色になり結晶の異常生長がやみられ、1.0重量多添加すると磁器粒子が完全に異常生長するため不可であり、磁器粒径より0.75重量多が限度である。また1.0重量多添加では一次焼成で数100kΩ-cmの比抵抗を示し、還元前に半導体化してしまい良くない。

なお、Ni化合物は Ni_2O_3 、 NiCO_3 、 NiSO_4 、 $\text{Ni(NO}_3)_2$ などが考えられ、NiOに換算して0.010〜0.75重量多添加範囲であればいずれを用いても良く、NiOに限定するものでない。

- (3) Bi_2O_3 の添加は0.01モル多未満では誘電体磁器焼成時に一部半導体化し、粒子が成長するため所望粒径で均質な誘電体磁器が得られない。
 Bi_2O_3 1.0モル多程度が最適量であり、3.0モル多を越えると誘電体磁器焼成時に Bi_2O_3 の蒸発量が

以上述べたように本発明にかかる BaTiO_3 、 BaZrO_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 の基本組成にNi化合物を添加することとを特徴とした磁器材料よりなる還元型半導体コンデンサは、絶縁抵抗が高く、温度に対する容量の変化率が良好で、しかも大容量であるという優れた特徴を有するもので、電子部品の小型化、高安定化を求める時代の要求に充分そうものであり、工業的価値大なるものがある。

4. 図面の簡単な説明

図は第1表の試料番号5の温度に対する容量変化を示す特性図で、誘電体磁器(A)と還元型半導体コンデンサ(B)との比較である。

特許出願人

日本コンデンサ工業株式会社

